Über die Darstellung von Cersilicium.

Emil Sandlar.

Über die Darstellung von Cersilicium.

Von der Kgl. Technischen Hochschule in München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Emil Sandlar

aus Flomersheim.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1911.

Referent: Professor Dr. W. Muthmann.

Koreferent: Professor Dr. A. Lipp.

1912.

Buchdruckerei L. Beller, Frankenthal.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

An dieser Stelle erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für sein gütiges Wohlwollen zu danken.

Gleichzeitig ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Hofer meinen besten Dank abzustatten für seine Liebenswürdigkeit und für Rat und Tat, womit er mir während dieser Arbeit an die Hand ging.

Einleitung.

Zur Darstellung von Ceri-Verbindungen wollte ich als Ausgangsmaterial Cerit nach der Methode von Auer und Welsbach aufschließen. Dabei war aber nun in diesem Falle die Zersetzung nur eine unvollkommene. Ich reduzierte daher Cerit in derselben Weise wie bei der Darstellung von Cercarbid, um eventuell eine Verbindung zu erhalten, die von Säuren leichter angegriffen wird. Es hat sich dabei herausgestellt, daß wohl eine Reaktion stattfand, daß aber ein Körper entstand, der noch schwerer zersetzbar war, wie das ursprüngliche Silikat. Bei der Untersuchung wurden als hauptsächlichste Bestandteile Eisen, Silicium und Cer mit den anderen seltenen Metallen festgestellt. Dieses Eisen-Cersilicid wurde einer genauen Untersuchung unterzogen und auch aus einer entsprechenden Mischung der betreffenden Oxyde im Schmelzofen erhalten, wobei es sich herausstellte, daß die Zusammensetzung stets nahezu die gleiche blieb, trotz der weitgehendsten Veränderung der Mischungsverhältnisse. An diese Versuche schloß ich noch weitere an, welche die Darstellung von Cersilicium bezweckten, welches allerdings schon Sterba durch Zusammenschmelzen von krystallisiertem Silicium und Ceroxyd erhalten hat. (C. Z. 03 II 562). Das von Sterba gewonnene Silicid hat metallisch weißes Aussehen und war nach seinen Eigenschaften zu schließen ein außerordentlich beständiger Körper. Das von mir auf verschiedene Weise dargestellte Silicid wies ganz ähnliche Eigenschaften auf, nur unterschied es sich von dem von Sterba erhaltenen dadurch, daß es nie ganz Kohlenstoff frei war. Dieses Silicid wurde näher studiert und ebenso wie die bei der Behandlung mit Salzsäure entstehende merkwürdige Siliciumverbindung, von der Sterba bei seinen Untersuchungen nichts erwähnt hat. Leider mußten diese letzten Untersuchungen abgebrochen werden, da die Siliciumverbindung nicht rein gewonnen werden konnte, so daß es unmöglich war ihre Zusammensetzung festzustellen.

Reduktion von Cerit mit Kohle im elektrischen Ofen.

Ich benützte zu diesen Schmelzen den elektrischen Ofen wie er in den Abhandlungen von Muthmann, Hofer, Weiß (A. d. Ch. 320, 231) beschrieben ist. Der Ofen bestand aus einem guten Graphittiegel von ungefähr $^3/_4$ Liter Inhalt, in welchem eine Kohlenelektrode auf- und abwärts bewegt werden konnte. Um den Tiegel, der als Kathode diente, bequem in den Stromkreis einschalten zu können, wurde er auf eine 35 cm lange, 20 cm breite und 2 cm dicke Kohlenplatte aufgekittet, die ihrerseits durch eine Fassung mit Klemmen mit dem negativen Pol einer Starkstromleitung von 65 Volt verbunden wurde.

Zu dieser Operation sind nicht alle Graphittiegel geeignet. Wichtig ist, daß der Graphittiegel aus bestem Material hergestellt ist. Außerdem muß die Masse homogen sein, damit nicht durch einseitiges Erhitzen Sprünge entstehen. Manchmal war auch zu beobachten, daß der Boden des Tiegels in Schichten abblätterte, so daß der Tiegel nur für einen Versuch brauchbar war, für weitere Versuche nicht mehr verwendet werden konnte. Auch eine weitere merkwürdige Erscheinung wurde beobachtet. Sie bestand darin, daß der Tiegel kurz nach Herstellung des Lichtbogens unter Explosionserscheinung in die Höhe geworfen wurde. Wie sich später herausstellte, trat dies immer ein, wenn ein Tiegel mit konkavem Boden verwendet wurde. Durch einfaches Ebenfeilen des Bodens ließ sich dieser Uebelstand mit Sicherheit vermeiden.

Die Platte mit Tiegel wurde mit Chamottsteinen umgeben und die Fugen und Zwischenräume mit Chamottmehl ausgefüllt. Als Anode diente eine 40 mm dicke Kohlenelektrode, die durch eine Schraubenvorrichtung bequem auf- und abwärts bewegt werden konnte. Zur Messung des Stromes war ein Volt- und Ampèremeter eingeschaltet, als Regulierungsvorrichtung diente ein wassergekühlter Nickelinwiderstand.

Versuch I.

Zu dem Versuch verwendete ich 140 g des Materials, welches mit 100 g Kohle gemischt im Ofen zusammengeschmolzen wurden. Die Operation geschah in folgender Weise. Zuerst wurde die Anodenkohle bis auf den inneren Tiegelboden eingesenkt und Stromschluß erfolgte, nach eingetretenem Stromschluß zur Erzeugung des Lichtbogens gehoben. Die Stromstärke wurde auf 120—130 Ampère einreguliert, wobei eine Spannung von 30—40 Volt entstand. Nachdem so ein konstanter Lichtbogen hergestellt und der Tiegel sich stark erwärmt hatte, begann ich mit dem Eintragen des Gemisches. Es ist notwendig die Mischung langsam und in kleinen Portionen nach und nach einzutragen, weil sich sonst unter Umständen eine Schlacke bildet, die nicht vollständig zusammenschmilzt, sondern noch unverändertes Material enthält. Bei dem Schmelzprozeß kommt es häufig vor, daß der Lichtbogen abreißt. Es mußte dann von neuem die Kohle zur Schmelze eingesenkt werden, um wieder Stromschluß zu erhalten. Dabei konnte die Beobachtung gemacht werden, daß Stromdurchgang erst dann erfolgte, wenn die Kohle sehr tief in die Schmelze eingeführt war, eine Erscheinung, die sich damit erklären läßt, daß die wegen ihrer geringen Schwere obenschwimmende Schlacke den Strom schlecht leitet. In einem solchen Fall gelang die Herstellung des Lichtbogens erst, nachdem die Kohle aus der Schlacke herausgehoben und von ihr einige Millimeter entfernt worden war. Selbstverständlich ist die Schlackenbildung der Grund, warum der Strom bei dem Schmelzen Unterbrechung erfuhr, was bei normalen Carbidschmelzen niemals eintritt. Auf diese Dinge war bei der Ausführung besonders Obacht gegeben worden, da sonst leicht Schmelzelektrolyse eintreten kann, wodurch möglicherweise die Produkte hätten verändert werden können. Es ereignete sich häufig, daß die gebildete Schlacke an den Rand des Tiegels festschmolz. Das Eintragen des Materials kann, nachdem schon eine größere Schmelze vorhanden, in schnellerem Tempo vorgenommen werden und wird fortgesetzt, bis schließlich der ganze Tiegel mit Schmelze angefüllt ist. Nach Unterbrechung des Stromes überschichtete ich die geschmolzene Masse mit Kohlepulver, um sie vor Oxydation zu schützen. Die ganze Operation dauerte $^3/_4$ bis 1 Stunde. Das Erkalten beanspruchte 5 bis 6 Stunden. Nachdem die Schmelze erkaltet, wurde sie herausgenommen und in Stücke zertrümmert. Sie

bestand aus zwei Teilen, einem schwarzen, schlackenartigen, homogenen Teil und eine Anzahl von Kugeln verschiedener Größen und metallischem Aussehen, die in der Schlacke verteilt waren. Das Schmelzprodukt war stets an den Tiegelwänden festgeschmolzen und konnte nur nach Zertrümmern des Tiegels abgelöst werden. Die erhaltene Schlacke hatte, wie schon erwähnt, schwarzes Aussehen, an manchen Stellen das Aussehen eines Glases. Sie war sehr hart und an der Luft beständig, schwer löslich in Säuren. Wurde sie mit Salzsäure mehrmals zur Trockne verdampft, so trat vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kieselsäure ein. Im Filtrat ließ sich die Anwesenheit von Calcium, Magnesium und Eisen konstatieren, dagegen kein Cer. Das gesamte Cer mußte sich demnach nur in den metallischen Kugeln befinden. Diese erwiesen sich als sehr hart und spröde, hatten ein graumetallisches Aussehen mit schwach gelblichem Schimmer. Ueber die Zusammensetzung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften soll später genaueres angegeben werden.

Versuch II.

Da der Ausfall dieses Versuches wenig befriedigend war, nahm ich eine zweite derartige Schmelze vor, wobei ich hauptsächlich beabsichtigte an Stellen der einzelnen kleinen Kugeln einen großen Regulus zu gewinnen. Die angewandte Substanz war die gleiche, wie bei Versuch I. Ebenso wurde die Stromstärke beibehalten. Um das Zusammenschmelzen der Metallkugeln zu befördern, wurden, nachdem eine kleine Menge der Substanz im Tiegel geschmolzen war, größere Portionen der Mischung eingetragen, worauf man zuwartete, bis alles eingeschmolzen war. Bei dieser Art und Weise zu arbeiten, war es allerdings sehr schwer, eine konstante Stromstärke aufrecht zu erhalten, weshalb dem Regulieren ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden mußte. Nachdem so alles Material eingetragen und eine leichtflüssige Schlackenschicht im Tiegel vorhanden war, tauchte ich, um den Tiegelinhalt noch längere Zeit erhitzen zu können, die Kohlenelektrode in die Schlacke ein. Dadurch ließ sich das Verdampfen von Kieselsäure im Lichtbogen verhindern. Beim Eintauchen der Elektrode stieg infolge der guten Leitfähigkeit der Schmelze die Stromstärke gewöhnlich auf 150—170 Ampère, während die Spannung bis

auf 10 Volt sank. Durch diese Aenderung des Schmelzverfahrens ließ sich die Zeitdauer der Operation wesentlich verkürzen. Das Eintragen der Mischung beanspruchte nur die Hälfte der sonst angewandten Zeit und für das Zusammenschmelzen des Reaktionsproduktes in obiger Weise genügten ungefähr 10 Minuten. Nach dem Abkühlen wurde der Tiegel zertrümmert und es zeigte sich, daß diesmal nur ein wenig größere Metallkugeln in der Schlacke, nahe dem Boden, vorhanden waren. Sie wurden auf sorgfältigste Weise von der Schlacke getrennt und erwiesen sich im Großen und Ganzen von gleichem Aussehen, wie die zuerst erhaltenen.

Versuch III.

Es war nun interessant zu erfahren, ob nicht bei einer größeren Menge Kohle die Reaktion in anderer Weise verläuft und dabei Carbid erhalten werden kann. Ich mischte diesmal die doppelte Menge Kohle, also 200 g auf 140 g Cerit und verfuhr im übrigen genau, wie bei Versuch I und II. Dabei zeigte es sich, daß die Mischung nicht so leicht zum Schmelzen kam wie sonst, was wohl auf die große Menge Kohle zurückzuführen ist. Es war kaum möglich durch Anwendung des Lichtbogens eine genügende Schmelzung zu bewirken, es mußte sehr häufig die Elektrode in die Schmelze eingetaucht werden, um dieselbe entsprechend hoch zu erhitzen. Das Eintragen ging natürlich unter diesen Umständen bedeutend langsamer vor sich. Zum Schlusse aber erreichte ich doch noch eine so hohe Temperatur, daß das Ganze in Fluß gehalten werden konnte. Nachdem die Schmelze abgekühlt war, bemerkte ich schon beim Herausnehmen, daß außer der Schlacke auch noch andere Produkte entstanden seien. Da das entstandene Produkt intensiv nach Acetylen, bezw. Calciumcarbid roch, so mußte in demselben auch Carbide vorhanden sein. Weiterhin war die geschmolzene Masse sehr stark porös, im Gegensatz zur vollkommen kompakten Schlacke der anderen Schmelzversuche. Trotzdem war aber der metallähnliche Körper wie bei Versuch I und II entstanden. Er hatte sich in der Mitte der carbidhaltigen Schlacke in einigen Kugeln abgeschieden. Außerdem war die ganze Schmelze mit kleinen Partikelchen des gleichen Körpers durchsetzt. Die erhaltene Menge von diesem metallähnlichen Körper waren gegenüber der anderen Versuche

geringer. Dieser Körper, der sich gerade in einer carbidhaltigen Schlacke gebildet hatte, muß gegenüber der Einwirkung des Kohlenstoffs sehr beständig sein. Außerdem fiel es auf, daß sein Aussehen dasselbe wie das des erst erhaltenen Körpers war, so daß es nahe lag anzunehmen, daß der betreffende Körper nicht ein zufälliges Produkt darstellte, dessen Zusammensetzung je nach Umständen schwankt, sondern daß es vielmehr eine einheitliche und sehr beständige Verbindung ist.

Die bei verschiedenen Schmelzen gewonnenen Produkte wurden einer genauen Analyse unterworfen. Zuerst sei die Analyse der Schlacke beschrieben, bei der es hauptsächlich darauf ankam, den Gehalt von Cer darin nachzuweisen. Die bei Versuch I und II erhaltene Schlacke konnte nicht direkt zur Analyse gebracht werden, da sie noch sehr viel fein verteilte Teile des metallähnlichen Körpers enthielt, die auf mechanischem Wege sich nicht abtrennen ließen. Um diese Anteile abzuscheiden, unterwarf ich die Schlacke nochmals einem elektrischen Schmelzprozeß. Zu diesem Zweck wurde die Schlacke feingepulvert und nach dem selben Verfahren wie bei Versuch I und II niedergeschmolzen. Die Schlacke schmolz dabei sehr leicht zusammen, so daß das Eintragen sehr rasch geschehen konnte. Zum Schlusse ließ ich durch Senken der Anodenkohle den Strom noch einige Zeit ohne Lichtbogen durch die Schmelze gehen. Es gelang hierbei in zufriedenstellender Weise den metallischen Körper auszuschmelzen und am Boden des Tiegels anzusammeln, während die Schlacke davon frei war. Die Trennung des metallischen Körpers von der Schlacke ließ sich nun schwer ausführen, da die letztere durch den Schmelzprozeß kolossal hart geworden war, so daß sie kaum mit dem Hammer zertrümmert werden konnte und beim Anschlagen mit dem Hammer große Funken gab. Das Funkensprühen hatte ganz das Aussehen der beim Feilen von Cereisenlegierung auftretenden Funken. Wie schon bemerkt war in der bei Versuch I und II gewonnenen Schlacke kein Cer mehr nachzuweisen. Daher war zu erwarten, daß auch in dem durch abermaliges Zusammenschmelzen der Schlacke erhaltenen metallischen Körper kein Cer vorhanden sei, es müßte denn durch Zersetzung von Anteilen des metallischen Körpers bei Prozeß IV Cer in die Schlacke gegangen sein. Um dies nun festzustellen, analysierte ich die Schlacke in folgender Weise. Die feinpulverisierte Schlacke wurde mehrmals mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft und dann

stark getrocknet, um die freigewordene Kieselsäure vollständig abzuscheiden. Der Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommea, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Zur Trennung der Metalle neutralisierte ich die Lösung mit Ammoniak und fällte die dritte Gruppe mit Schwefelammonium. Im Filtrat konnte ich Calcium und Magnesium nachweisen und zwar Calcium in der Hauptmenge. Die auf dem Filter befindliche dritte Gruppe wurde in Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung neutralisierte ich nun mit Ammonik, machte sie fast alkalisch und setzte hierauf Oxalsäure in größerer Menge zu. Wäre Cer vorhanden gewesen, so würde sich dasselbe als Oxalat ausgeschieden haben. Da dies aber nicht eintrat, so war die Abwesenheit von Cer sicher bewiesen.

Analyse des metallisch aussehenden Körpers.

Die Analyse des bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen metallischen Körpers soll in folgendem beschrieben werden.

Bei dem Versuche den erhaltenen Körper in Lösung zu bringen, erwies sich dasselbe als außerordentlich beständig gegenüber der Einwirkung von Säuren. Für die Zwecke der qualitativen Analysen, zersetzte ich den metallischen Körper mit Königswasser. Zu diesem Zwecke mußte er sehr fein gepulvert und ziemlich lange erhitzt werden. Die erhaltene Lösung dampfte ich auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nahm mit konzentrierter Salzsäure auf, verdünnte mit Wasser und filtrierte die erhaltene Kieselsäure ab. Im Filtrat wies ich Eisen und Cer nach. Schon diese qualitative Analyse zeigte mir an, daß der Körper vorwiegend aus Eisen und Silicium bestand, mit geringem Cergehalt. Auch Spuren von Phosphor konnte ich darin nachweisen. Der Phosphor war aber in solch geringer Menge vorhanden, daß er vernachlässigt werden konnte, zumal ich nachwies, daß er nicht aus dem Cerit selbst stammte, sondern wahrscheinlich von einer Verunreinigung der Elektrodenkohle oder des Tiegels.

Quantitative Analyse.

Um ihn für die quantitative Analyse aufschließen zu können, blieb nichts anderes übrig, als die Schmelze mit Salpeter und Soda auszuführen, da die Behandlung mit Fluß-Säure, die vorzuziehen gewesen wäre, wegen der Verflüchtigung von Silicium als Siliciumfluorid nicht angewendet werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurde das Material im Stahlmörser zerkleinert und im Achatmörser feingepulvert, worauf es dann im Platintiegel mit Salpeter und Soda gemischt wurde. Von diesen beiden wurde die fünffache Menge der zur Analyse angewandten Substanz benötigt. Beim Erhitzen auf dem Bunsenbrenner schmolz die Misch-

ung vollkommen zusammen, ohne daß eine Reaktion zu beobachten war. Erst bei stärkerer Erhitzung trat die Oxydation des Silicides unter Feuererscheinung ein. Es wurde noch so lange im Schmelzen erhalten, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte und eine homogene Schmelze entstanden war. Die Schmelze zeigte grüne Färbung und löste sich auch mit dieser Färbung bis auf einige Flocken. Nach längerem Stehen färbte sich die Lösung rot, ein Beweis für die Gegenwart von Cersalzen, die ja bekanntlich in einer konzentrierten alkalischen Alkalicarbonatlösung zu Cerperoxyd oxydiert werden. Das Auslaugen der Schmelze ging nun sehr langsam von statten und es blieben im Tiegel nichtlösliche Teile zurück, die an der Tiegelwandung sehr fest hafteten. Zu ihrer Entfernung wurde der Tiegelinhalt mit verdünnter Salzsäure behandelt, die schließlich alles in Lösung brachte. Die salzsaure und wässrige Lösung der Schmelze wurden miteinander vereinigt und nach dem Zusetzen von weiteren Mengen konzentrierter Salzsäure zur Trockne verdampft. Um die abgeschiedene Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen, wurde das Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure einige Male wiederholt. Der Rückstand wurde nun mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, alsdann mit Wasser aufgenommen und die Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat mit Waschwässer wurde, um noch die in geringer Menge in Lösung verbliebene Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen, abgedampft und nach dem Lösen mit Wasser nochmals abfiltriert. Unter diesen Umständen wurden sehr genaue Resultate erhalten. Im Filtrat der Kieselsäure waren Eisen und Cer zu trennen. Die Trennung nach den Angaben von Treadwell gelang zuerst nicht einwandfrei. Es stellte sich heraus, daß bei Verwendung von 0,2 g Substanz durch Zusatz von Oxalsäure und oxalsaurem Ammonium zu der schwach salzsauren Lösung und Kochen derselben überhaupt ein Niederschlag nicht auftrat. Auch nach längerem Stehen, selbst nach dem Neutralisieren mit Ammoniak blieb die Flüssigkeit vollständig klar. Erst bei Anwendung großer Mengen Substanz (0,5—1 g) trat die Abscheidung von Ceroxalat ein. Daraus konnte geschlossen werden, daß unter den vorhandenen Bedingungen die Löslichkeit des Ceroxalats zu groß ist, als daß es in dieser Form quantitativ bestimmt werden könnte. Ich schlug daher einen anderen Weg zur Trennung beider Metalle ein, welche sich daraus ergibt, daß Cer bei Gegenwart von Citronensäure durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, während das Eisen sich quan-

titativ abscheiden läßt. Die Analyse wurde dann in folgender Weise ausgeführt. Das eingedampfte Filtrat von Eisen und Cerchlorid nahm ich mit einer Lösung von 5 g Citronensäure in 100 ccm Wasser auf, brachte die Lösung in ein Erlmeyerkölbchen und setzte frisch bereitetes Schwefelammonium zu. Das Kölbchen wurde hierauf bis nahe zum Rand mit Wasser gefüllt, verkorkt und 24 Stunden stehen gelassen. Die klar überstehende Lösung wurde abfiltriert, der Eisensulfid haltige Niederschlag mit Schwefelammonium haltigem Wasser ausgewaschen und nach dem Lösen in Salzsäure in der gewöhnlichen Weise behandelt, um das Eisen als $Fe_2 O_3$ zur Wägung bringen zu können. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, zur Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand verglüht. Da in demselben auch andere seltene Erden erhalten sind, so stimmen die Zahlen nicht besonders gut, während der Silicium- und Eisengehalt nur innerhalb der Fehlergrenze schwanken. In den nachfolgenden Tabellen auf Seite 17 und 18 sind die Resultate von dem aus den vier Versuchen erhaltenen Körper zusammengestellt.

Versuch I	
Die zur Analyse verwendeten Substanzmengen	a) 0.4219 g b) 0,5506 g
Gehalt an Silicium	a) 0,2500 g $Si\ O_2$ = **27,70** % Si b) 0,3173 g $Si\ O_2$ = **27,19** % Si
Gehalt an Eisen	a) 0,3879 g $Fe_2\ O_3$ = **64,60** % Fe b) 0,3997 g $Fe_2\ O_3$ = **64,35** % Fe
Gehalt an Ceroxyde	a) 0,0768 g $Ce_x\ O_y$ = **18,2** % b) 0,0858 g $Ce_x\ O_y$ = **15,55** %
Versuch II	
Die zur Analyse verwendeten Substanzmengen	a) 0,3701 g b) 0,4012 g
Gehalt an Silicium	a) 0,2235 g $Si\ O_2$ = **28,39** % Si b) 0,2376 g $Si\ O_2$ = **27,85** % Si
Gehalt an Eisen	a) 0,3376 g $Fe_2\ O_3$ = **64,53** % Fe b) 0,3667 g $Fe_2\ O_3$ = **64,23** % Fe
Gehalt an Ceroxyde	a) 0,0591 g $Ce_x\ O_y$ = **15,95** % b) 0,0595 g $Ce_x\ O_y$ = **14,83** %

Versuch III	
Die zur Analyse verwendeten Substanzmengen	a) 0,2580 g b) 0,4378 g
Gehalt an Silicium	a) 0,1571 g $Si\,O_2$ = **28,52** % Si b) 0,2532 g $Si\,O_2$ = **27,18** % Si
Gehalt an Eisen	a) 0,2380 g $Fe_2\,O_3$ = **64,84** % Fe b) 0,4017 g $Fe_2\,O_3$ = **64,45** % Fe
Gehalt an Ceroxyde	a) 0,0482 g $Ce_x\,O_y$ = **17,9** % b) 0,0737 g $Ce_x\,O_y$ = **16,85** %
Versuch IV	
Die zur Analyse verwendeten Substanzmengen	a) 0,4385 g b) 0,3896 g
Gehalt an Silicium	a) 0,2630 g $Si\,O_2$ = **28,74** % Si b) 0,2348 g $Si\,O_2$ = **28,09** % Si
Gehalt an Eisen	a) 0,4148 g $Fe_2\,O_3$ = **64,44** % Fe b) 0,3588 g $Fe_2\,O_3$ = **64,7** % Fe
Gehalt an Ceroxyde	a) 0,0677 g $Ce_x\,O_y$ = **15,51** % b) 0,0675 g $Ce_x\,O_y$ = **17,32** %

Die gefundenen Werte für die Oxyde sind, wie aus den Analysen zu ersehen, sehr verschieden. Sie lassen eine Berechnung des Cergehalts nicht gut zu, da sie nicht in einer bestimmten Form vorliegen und durch die anderen seltenen Metalle verunreinigt sind.

Aus den Resultaten der Analysen berechnet sich das Atomverhältnis von Eisen zu Silicium wie 1 zu 1,1. Daraus ergibt sich, daß vorliegender Körper kein Eisensilicid sein kann. Im Eisensilicid von der Zusammensetzung $Fe\,Si_2$ haben wir ein Atomverhältnis von 1 zu 2; folglich kann es in dieser Form nicht vorliegen. Auch als $Fe_2\,Si$ kann es nicht vorhanden sein, da wieder das Atomverhältnis nicht dafür spricht. Eine Möglichkeit wäre aber noch die, daß der Körper als Fe Si vorhanden wäre. Doch da die Zusammensetzung des erhaltenen Körpers ein konstantes Resultat in Bezug auf Eisen und Silicium aufweist, das immer um ungefähr 14 % vom Theoretischen abweicht, so kann auch das Silicid dieser Zusammensetzung nicht entsprechen. Da nun außer Eisen und Silicium auch noch Cer in Betracht kommt, so könnte man annehmen, daß im vorliegenden Körper ein Gemisch beider Silicide vorhanden sei. Ein Gemisch beider Silicide kann es aber wieder nicht gut sein, da der erhaltene Körper soweit in seinen Eigenschaften von einem solchen Gemische abweicht. Es kann demnach das erhaltene Silicid nur als eine Legierung oder Verbindung betrachtet werden, dem im letzten Falle die Formel der Atomverhältnisse nach $Ce\,Si_{13}\,Fe_{16}$ zuzuschreiben wäre.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Silicides.

Wie schon bereits erwähnt hat das gewonnene Silicid metallisches Aussehen; seine Farbe ist grau mit einem Stich ins Gelbliche. Es besitzt starken Metallglanz. Pulverisiert verliert es seinen Metallglanz und erscheint als braunschillerndes Pulver. Es besitzt große Härte, ist aber sehr spröd; ritzt leicht Glas, ohne es jedoch wie Diamant zu trennen. Da bei der Herstellung des Silicides eine so hohe Temperatur erreicht wurde, daß Kieselsäure verdampfte, so ist anzunehmen, daß die Schmelztemperatur des Silicides eine sehr hohe sein muß. Auf dem Gebläse wird es nicht verändert, auch nicht in Pulverform. Was die chemischen Eigenschaften anlangt, so erweist es sich als außerordentlich beständig und nur schwer angreifbar. So tritt selbst beim langen Erhitzen im Sauerstoffstrom keine wesentliche Veränderung ein. Die gewöhnlichen Säuren haben sehr geringe Einwirkung. Bei dem Versuch das Silicid durch Salpetersäure zu oxydieren, zeigte sich dasselbe als sehr widerstandsfähig. Von 0,5292 g gepulverter Substanz wurden trotz zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad nur 0,0002 g Substanz gelöst, so daß man es als unlöslich bezeichnen möchte. Von Salzsäure wird das Silicid etwas stärker angegriffen. So löston sich von 0,2070 g Substanz mit verdünnter Salzsäure nach zweistündigem Erhitzen 0,0154 g. Ebenso wurde durch konzentrierte Salzsäure 0,3550 g Substanz 0,015 g gelöst. Man sieht daraus, daß sich das Silicid eventuell mit Salzsäure allerdings nur außerordentlich langsam in Lösung bringen läßt. Dagegen ist Schwefelsäure ohne Einwirkung, sowohl verdünnte wie konzentrierte Säure. Sehr stark wird das Silicid in gepulvertem Zustande von Königswasser angegriffen. Bei genügend langem Erhitzen verschwinden die Teilchen des Silicides vollständig. Flußsäure bei Gegenwart von Salpetersäure löst es unter starker Wärmeentwicklung sehr rasch und vollkommen auf. Kaliumbisulfat mit dem gepulverten Silicid längere Zeit geschmolzen, verändert es nicht. Ein Gemisch von Salpeter und Soda dagegen zersetzt das Silicid unter Verbrennungs-Erscheinung.

Mit anderen Oxydationsmitteln zusammengeschmolzen wie Bleisuperoxyd, Braunstein und Bleichromat, erfolgt sehr energische Reaktion unter intensiver Lichtentwicklung.

Aus all diesen Reaktionen geht hervor, daß das Silicid ein außerordentlich beständiger Körper ist und es lag der Gedanke nahe, daß dasselbe sich bei Elektrolysen solcher Substanzen, die Sauerstoff entwickeln, als Anode verwenden ließe. Um den Körper darauf hin prüfen zu können, wurde erst festgestellt, ob er den elektrischen Strom leitet.

Zu diesem Zweck wurde ein größerer Block des Silicides in den Stromkreis eingeschaltet und zwar geschah dies derart, daß an zwei blankgeschliffenen Stellen das Silicid zwischen zwei Elektrodenhalter festgeklemmt wurde. Bei den Versuchen erwies sich, daß das Silicid den Strom sehr gut leitet. Zur Ausführung der Elektrolyse wurde der Körper an einer Klemme befestigt und mit dem positiven Pol verbunden in Schwefelsäure eingetaucht. Als Kathode verwendete ich eine Bleielektrode. Die zur Elektrolyse angewandte Spannung betrug 20 Volt. Doch trat Stromdurchgang nicht sofort, sondern erst nach kurzer Zeit ein. An dem Silicid erfolgte kräftige Gasentwicklung. Zuerst wurden noch anhaftende Bestandteile der Schlacke von dem Metallblock durch die Gasentwicklung losgerissen, die zu Boden fielen. Ein Angriff auf das Silicid selbst war vorläufig nicht zu bemerken. Allmählich färbte sich aber die Flüssigkeit grün und die Lösung enthielt Ferrosalz, ein Zeichen, daß das Silicid in Lösung gegangen war. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß die Lösung sowohl Eisen wie Cer enthielt und daß auch Kieselsäure ausgeschieden war, so daß also eine vollständige Zersetzung des Silicides eingetreten zu sein schien. Um nun festzustellen, in welchem Verhältnis und wieviel der einzelnen Bestandteile sich lösten, elektrolysierte ich zum zweiten Mal und zwar mit einem Strom von 20 Volt und 5 Ampère in einer Zeitdauer von 15 Minuten. Die erhaltene Flüssigkeit hatte nach Stromunterbrechung eine grünliche Färbung angenommen. Eisen und Cer waren in der schwefelsauren Lösung durch Titration zu bestimmen und gaben folgende Zahlen für ihre gelösten Mengen: 0,0672 g Fe, 0,0056 g Ce. Die Kieselsäure wurde in der bekannten Weise bestimmt und ergab folgenden Wert: 0,0576 g $Si\,O_2$ entsprechend 0,0271 g Silicium.

Die bei der Zersetzung erhaltenen Mengen stehen in keiner Beziehung zu der prozentualen Zusammensetzung des Silicides. Bei den Versuchen konnte die Beobachtung gemacht werden, daß aus der Silicidanode öfters größere Stücke losgesprengt wurden, die, nach dem sie zu Boden gefallen, nicht mehr weiter verändert wurden. Jedenfalls hat dieser Versuch gezeigt, daß an eine Verwendung des Silicides als Anode nicht gedacht werden kann.

Darstellung des Silicides aus den entsprechenden Oxyden durch Reduktion im elektrischen Ofen.

Da bei den vorhergehenden Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen stets der gleiche Körper, sowohl dem Aussehen als der chemischen Zusammensetzung nach erhalten wurde, so war es interessant festzustellen, ob sich dieser Körper auch aus den betreffenden Oxyden durch Reduktion mit Kohle erhalten läßt und ob dabei bestimmte Mengenverhältnisse der Bestandteile der Mischung einzuhalten sind oder nicht. Ich stellte daher einige Versuche an, bei welchen die Mischung von Kieselsäure, Eisenoxyd und Cercarbonat in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Kohle der Einwirkung des Lichtbogens ausgesetzt wurden. Die Ausgangsmaterialien waren technische Produkte, da es unnötig war, auf größere Reinheit Rücksicht zu nehmen. Als Kieselsäure verwendete ich feingepulverten Bergkrystall; die Kohle war durch Pulvern von Lichtbogenstäben hergestellt worden.

Versuch I.

Bei dem ersten Versuch waren die angewandten Mengenverhältnisse entsprechend der Analyse des Produktes gewählt worden. Die Menge Kohle war so berechnet, daß der gesamte Sauerstoff in Form von Kohlenoxyd entfernt werden konnte. Die Mischung bestand demnach aus: 58 g Kieselsäure, 93 g Eisenoxyd, 21 g Cercarbonat mit 30 g Kohle.

Sie wurde in angegebener Weise im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen; auch wurde wie bei den vorherbeschriebenen Versuchen die gleiche Stromstärke verwendet. Das Gemisch schmolz schon im Anfang gleich zusammen, so daß die ganze Mischung in kurzer Zeit eingetragen werden konnte. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde das Schmelzprodukt entfernt. Es bestand aus einem ähnlich aussehen-

den metallischen Körper wie bei den Ceritversuchen, der sich ganz am Boden des Tiegels abgeschieden hatte und aus einer gelbgrünen gefärbten Masse von schlackenartiger Beschaffenheit. Das metallische Produkt zeigte dieselben äußeren Eigenschaften, wie die bei dem besprochenen Silicid, nur war es glänzender und besaß krystallinische Struktur.

Die Analyse wurde in derselben Weise wie schon angegeben ausgeführt. Sie lehrte vor allen Dingen, daß der Körper von Cer frei war und fast nur aus Eisen und Silicium bestand. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Gewogen 0,2994 g Substanz. Gefunden 0,1334 g Si O_2 = **20,93** % Si
„ 0,3334 g Fe_2O_3 = **78,30** % Fe

Daraus ergibt sich eine quantitative Zusammensetzung von 20,93 % Silicium und 78,30 % Eisen. Der verbleibende Rest ist auf eine Verunreinigung von Kohlenstoff zurückzuführen. Aus diesen gefundenen Werten berechnet sich das Atomverhältnis von Eisen zu Silicium wie 1,4 zu 0,7, woraus sich die Formel Fe_2Si ergeben würde. Es ist aus diesem Resultat zu ersehen, daß der erhaltene Körper ein fast reines Eisensilicid darstellt. Auffällig ist, daß der Körper kein Cer enthält, obgleich die angewandte Menge Ceroxyd in demselben Verhältnis verwendet wurde, welche der Formel des Silicides entspricht. Bei der Untersuchung der Schlacke ließ sich feststellen, daß in derselben Cer als Silikat vorhanden war. Die Analyse der Schlacke geschah in folgender Weise:

Die feingepulverte Schlacke wurde mit konzentrierter Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Beim Zersetzen mit Salzsäure konnte ich bemerken, daß auch unveränderte Kieselsäure noch vorhanden war. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Im Filtrat ließ sich neben Cer auch etwas Eisen nachweisen. Auf diese Weise konnte ich also nicht zu dem gewünschten Körper gelangen. Der Fehler aber lag einzig und allein an dem geringen Zusatz von Kohle, denn dieselbe reichte nicht aus, die vorhandene Schlacke weiter zu reduzieren.

Versuch II.

Bei dem zweiten Versuch verdoppelte ich also den Zusatz von Kohle und verwendete daher eine Mischung, aus 58 g Kieselsäure, 93 g Eisenoxyd, 21 g Cercarbonat und 60 g Kohle bestehend. Beim Zusammenschmelzen im Lichtbogen erwies sich der größere Zusatz Kohle insofern als hinderlich, als dadurch das Schmelzen nicht mehr flott genug vor sich ging. Es wurde deshalb die Stromstärke auf 170 bis 180 Ampère erhöht und das Eintragen langsamer vorgenommen. Nach dem Erkalten bemerkte ich nun, daß sich nur der metallische Körper gebildet hatte, während Schlacke nicht vorhanden war. Dem äußeren Aussehen nach zu schließen, mußte nunmehr der gewünschte Körper entstanden sein. In der Tat ergab die Analyse annähernd dieselbe Zusammensetzung wie die des Silicides aus Cerit.

Zur Analyse sei erwähnt, daß sie diesmal nicht nach der bekannten quantitativen Methode ausgeführt wurde, sondern Eisen und Cer massanalytisch bestimmt wurden. Die Abänderung war nur für die Bestimmung möglich, als dabei das für die Versuche benützte Cercarbonat sehr rein war und keine wesentlichen Mengen anderer seltener Metalle enthielt. Für die Bestimmung des Cer wurde die Methode von Knorre benützt. Ich führte die Analyse in folgender Weise aus. Die abgewogene feingepulverte Substanz wurde, wie schon früher erwähnt, durch Schmelzen mit der fünffachen Menge von Salpeter und Soda aufgeschlossen. Die Erscheinungen, die dabei beobachtet wurden, waren dieselben wie schon früher beschrieben. Die erhaltene Schmelze wurde so gut als möglich mit heißem Wasser ausgelaugt. Die an der Tiegelwandung anhaftenden unlöslichen Bestandteile wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt, die alles in Lösung brachte. Die erhaltenen beiden Lösungen wurden miteinander vereinigt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Das Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure wurde nochmals wiederholt, um die Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen und die Kieselsäure abfiltriert. Im Filtrat war noch Eisen und Cer zu bestimmen, was in folgender Weise ausgeführt wurde. Das Filtrat wurde zuerst zur Umwandlung von Chloride in Sulfate unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eingedampft und letztere bei möglichst

niedriger Temperatur größtenteils abgeraucht. Der Rückstand, welcher die Sulfate von Cer und Eisen in der Oxydstufe enthält, wurde gelöst und zur Bestimmung von Eisen, mittels Zink durch Zusatz von Schwefelsäure reduziert. Das Eisen wurde darauf durch Titration mit Permanganat bestimmt. Bei der Bestimmung von Cer stellten sich Schwierigkeiten insofern ein, als, durch Oxydation mittels Ammonpersulfat, das in Lösung befindliche Mangan als Braunstein abgeschieden wurde und so eine Titration unmöglich machte. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, arbeitete ich bei den Bestimmungen in getrennten Portionen. Die mit Zink reduzierte Lösung wurde in ein Meßkölbchen von 250 cm filtriert und mit Wasser bis zur Marke verdünnt, so daß ich auch bei einer Analyse leicht Kontrollbestimmung ausführen konnte. Die Cerbestimmung geschah in folgender Weise. 20 cm der Lösung wurden mit Ammonpersulfat erwärmt, um die reduzierten Sulfate von Eisen und Cer zu oxydieren. Die oxydierte Lösung wurde hierauf mit einer überschüssigen Menge einer bekannten Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, um das Cerisalz zu reduzieren; der Ueberschuß an Wasserstoffsuperoxyd wurde mit Permanganat zurücktitriert. Folgende Zahlen wurden gefunden:

0,2630 g Substanz.	Gefunden	0,1451 g SiO_2	= **25,93** %	Si
0,2924 g „	„	0,1881 g Fe	= **64,36** %	Fe
0,2924 g „	„	0,0321 g Ce	= **10,02** %	Ce

Einen ähnlich zusammengesetzten Körper erhielt ich auch beeinem späteren Versuch, bei dem ich Ceroxyd und Eisenoxyd mit Calciumcarbid reduzierte. Zu diesem Versuch dienten rohe Ceroxyde die außer den anderen seltenen Metallen auch noch etwas Kieselsäure enthalten. Da ich nun bei diesem Versuch nicht die Darstellung des schon öfters erwähnten Körpers beabsichtigte, sondern Cereisenverbindungen gewinnen wollte, so war natürlich das Mischungsverhältnis ein ganz anderes. Die Mischung bestand nämlich aus folgendem: 170 g Eisenoxyd mit 352 g Ceroxyd und 115 g Calciumcarbid, wobei die Menge des Calciumcarbides so berechnet war, daß der gesamte Sauerstoff in Form von Kohlenoxyd entfernt werden konnte. Von Kieselsäure kam nur die in den rohen Ceroxyden enthaltene in Betracht. Die Mischung wurde im elektrischen Ofen in bekannter Weise zusammengeschmolzen, wobei die hierzu verwendete Stromstärke 170 bis 180 Ampère betrug. Die Reaktion, die bei diesem Versuch

auftrat, war den anderen Versuchen gegenüber bedeutend heftiger. Schon beim Eintragen von geringen Mengen Substanz war die Reaktion so heftig, daß kleine Teile von reduziertem Metall oder Oxyde herausgeschleudert wurden, ja gegen Ende des Eintragens trat förmliches Funkensprühen ein. Nachdem die Schmelze erkaltet, wurde sie herausgenommen und in Stücke zertrümmert. Ganz am Boden des Tiegels war ein metallischer Körper eingelagert, welcher das Aussehen des schon öfters erwähnten Silicides hatte. Die Schlacke, in welcher der Metallkörper eingelagert war, bestand aus einem Gemisch von nicht reduzierten Oxyden und Carbid, die beim Behandeln mit Wasser unter ganz schwacher Kohlenwasserstoffentwicklung zerfiel. Was den metallischen Körper betrifft, so mußte er nach seinem äußeren Aussehen und seinen Eigenschaften zu schließen, die Zusammensetzung des erwähnten Silicides haben. Die Analyse welche nach der vorherbeschriebenen Methode ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

0,2840 g Substanz.	Gefunden	0,1578 g SiO_2	=	**26,12** % Si
0,3201 g „	„	0,2010 g Fe	=	**63,11** % Fe
0,3201 g „	„	0,0350 g Ce	=	**10,94** % Ce

Der Ausfall dieses Versuches war nun ein entschiedener Beweis dafür, daß das Silicid eine ziemlich einheitliche Verbindung darstelle. Denn trotz des Umstandes, daß die Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien so weit von einander verschieden waren, sind die einzelnen Bestandteile des Produktes in nahezu gleichen Verhältnissen vorhanden.

II. Teil.

Darstellung von Cersilicium.

Versuch I.

Einwirkung von Cercarbid auf Quarz.

Die Darstellungsweise des vorherbeschriebenen Eisencersilicides veranlaßte mich eine weitere Reihe ähnlicher Schmelzversuche auszuführen. Der nächstliegende Versuch war die Herstellung von Cersilicium und zwar aus folgendem Grund. Nach Sterba wurde es bisher auf die Weise erhalten, daß man Ceroxyd mit krystallisiertem Silicium im elektrischen Ofen zusammenschmolz. Der hiezu notwendige Strom hatte gewöhnlich 600 Ampère und 200 Volt Spannung. Sterba erhielt dabei ein Silicid von der Zusammensetzung $Ce\ Si_2$. Diese Methode hatte den Nachteil, daß immer eine große Menge Silicium, das zur Reduktion des Ceroxyds benötigt wurde, verloren ging.

Da nun die vorhergehenden Versuche gezeigt hatten, daß die Bildung eines cerhaltigen Silicides in einfachster Weise aus den Oxyden durch Reduktion mittels Kohle geschehen kann, habe ich die Versuche zur Darstellung des reinen Cersilicids in ähnlicher Weise angestellt. Nur ging ich nicht von dem Gemisch der Oxyde und Kohle aus, sondern verwendete statt Kohle Cercarbid, das den zur Reduktion erforderlichen Kohlenstoff liefern sollte, so daß unter Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure sich das entsprechende Cersilicium bilde, entsprechend der folgenden Formel:

$$Ce\ C_2 + 2\ Si\ O_2 = Ce\ Si_2 + 2\ C\ O_2.$$

Nach dieser Reaktionsgleichung mußte eine Mischung aus 75 g Cercarbid mit 55 g feingepulvertem Quarz zur Verwendung kommen; noch setzte ich einen kleinen Ueberschuß von Quarz zu, da nach den gemachten Erfahrungen während des Schmelzens viel Kieselsäure verdampft. Das zu dem Versuch nötige Cercarbid erhielt ich nach dem Verfahren von Muthmann-Hofer-Weiß aus nahezu reinem Cercarbonat.

Die Schmelze von Cercarbid mit Quarz geschah in dem gleichen Schmelzofen und auf dieselbe Weise wie bei den früheren Versuchen und es konnte dazu ein Strom von der gleichen Stärke benützt werden, wenigstens in den meisten Fällen. Das Eintragen der Mischung geschah im Anfange sehr langsam und in ganz kleinen Portionen, da zuerst ein guter Schmelzfluß nicht zu erhalten war. Es gelang dies erst nachdem die ganze Mischung eingetragen war und die Elektrode öfters in die Schmelze eingesenkt wurde. Das entstandene Schmelzprodukt wurde nach dem Erkalten von der Tiegelwand losgelöst und in Stücke zertrümmert. Es hatte im Innern metallisches Aussehen, war weiß mit einem Stich ins Gelbliche; außen war dieser metallische Körper mit einer porösen, grauen Schlacke umgeben, die sich, wie die Analyse ergab, vorwiegend aus einem Gemisch von Cersilikat und unverändertem Quarz zusammensetzte.

Der metallische Körper wurde so gut als möglich herauspräpariert und analysiert. Die Analyse geschah in folgender Weise: Der feingepulverte Metallkörper wurde mit der fünffachen Menge Salpeter und Soda in der bereits erwähnten Weise aufgeschlossen. Die erhaltene Schmelze hatte braunes Aussehen, was wohl von den entstandenen Ceroxyden herrührte. Sie wurde zuerst möglichst mit heißem Wasser ausgelaugt und hierauf die an der Tiegelwand anhaftenden Bestandteile mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Die beiden erhaltenen Lösungen wurden miteinander vereinigt und auf dem Wasserbad mit konzentrierter Salzsäure mehrmals zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, mit Wasser verdünnt und die Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat wurde mit dem Waschwasser vereinigt und die erhaltene Lösung abermals zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde nun mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Cer mit Ammoniak als Cerhydroxyd gefällt, getrocknet, geglüht und als Cerdioxyd gewogen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2605 g Substanz. Gefunden 0,1466 g $Si\ O_2$ = **26,44** % Si
0,2605 g " " 0,2501 g $Ce\ O_2$ = **72,75** % Ce

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Atomverhältnis von Cer zu Silicium wie 1 zu 1,87, woraus sich annähernd die Formel $Ce\ Si_2$ ergeben würde, die mit der von Sterba angegebenen übereinstimmt.

Bei diesem Versuch war, wie schon erwähnt, das Silicid schwer von der Schlacke zu trennen; einmal war es in nicht sehr großer Menge vorhanden und dann war es in der Schlacke außerordentlich fein verteilt, so daß nur sehr kleine Stücke erhalten werden konnten. Ich versuchte nun auf Grund der einfachen Ueberlegung, daß durch Zumischen von Calciumoxyd die Trennung von Schlacke und Silicid besser vor sich gehen müsse, diesen Uebelstand zu beseitigen. Kalk war deshalb angezeigt, weil er auf keinen Fall einen ungünstigen Einfluß auf die stattfindende Reaktion haben kann. Durch Zumischen von Calciumoxyd konnte sich ein leicht schmelzbares Calciumsilikat bilden, welches auch andere Substanzen löst und dadurch das Zusammenfließen des Silicides bewirkt, sowie das entstandene Silicid beim Abkühlen vor Oxydation schützt.

Versuch II.

Bei dem ersten derartigen Versuche wurde eine Mischung aus 100 g Cercarbid, 72 g Quarz und 100 g Calciumoxyd angewandt.

Allerdings war, da die Art der Reaktion nicht bekannt war, die Menge des Kalkes nicht berechnet worden. Es zeigte sich denn auch, daß diese Kalkmenge viel zu groß war. Die bei dem Schmelzen auftretenden Erscheinungen waren die folgenden.

Im Gegensatz zu dem ohne Kalkzusatz ausgeführten Versuch, konnte schon im Anfang wahrgenommen werden, daß die Mischung viel leichter zusammenschmolz und eine gleichmäßig, ruhigfließende Masse bildete. Auch war bei diesem Versuch das Eintauchen der Elektrode nicht notwendig, denn die Mischung schmolz schon mit einer Stromstärke von 120 bis 130 Ampère leicht zusammen. Nach dem Abkühlen konnte das entstandene Produkt nur dadurch aus dem Tiegel entfernt werden, daß der Tiegel zertrümmert wurde, da die Schlacke stets an der Tiegelwandung festgeschmolzen war. Beim Zertrümmern der Schlacke, die gelbbraune Färbung hatte, zeigte es sich, daß das angewandte Cercarbid fast unverändert am Boden niedergeschmolzen war, während sich darüber eine Schlacke von Silikat, mit Carbid durchsetzt, vorfand. Ein metallähnlicher Körper war nicht entstanden. Diese Schlacke, selbst wenn sie nur sehr kurze Zeit an der Luft lag, zersetzte sich unter Kohlenwasserstoffentwicklung. Schlacke sowohl wie

das Carbid zeigten beim Waschen mit Wasser eine sehr starke Zersetzung unter heftiger Kohlenwasserstoffentwicklung. Von dem bei Versuch I gewonnenen Silicid waren weder in der Schlacke noch im Carbid Spuren zu finden.

Die Ursache dieser Erscheinung konnte nur dadurch erklärt werden, daß die gesamte Kieselsäure mit Calciumoxyd eine leicht schmelzbare Schlacke gebildet haben mochte, die durch das am Boden niedergeschmolzene, schwere Cercarbid nicht mehr weiter verändert wurde. Ich verringerte daher die Menge des Calciumoxydes und verwendete bei dem folgenden Versuch nur die Hälfte.

Versuch III.

Demgemäß kam bei Versuch III folgende Mischung zur Verwendung: 100 g Cercarbid, 72 g Quarz und 50 g Calciumoxyd.

Der Zusatz der halben Menge von Calciumoxyd, machte sich gleich beim Eintragen bemerkbar. Die Mischung schmolz bedeutend schwieriger wie beim vorhergehenden Versuch. Das Eintragen geschah auch diesmal sehr langsam; nur durch zeitweise Erhöhung der Stromstärke auf 150 Ampère konnte ein vollständiges Schmelzen erreicht werden. Nachdem die Schmelze erkaltet war, wurde sie herausgenommen und in Stücke zertrümmert. Schon beim Herausnehmen konnte ich bemerken, daß diesmal andere Produkte entstanden waren, da die Schmelze aus zwei Teilen bestand, einem braunen, schlackenartigen homogenen Teil und einer Anzahl von Kugeln verschiedener Größe und metallischem Aussehen, die in der Schlacke sehr fein verteilt waren. Was die Kugeln anbelangt, die in der Schlacke eingelagert waren, so erwiesen sich dieselben als sehr hart und spröd und hatten silberweißes Aussehen mit einem Stich ins Gelbliche. Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften soll später genaueres angegeben werden. Sie wurden sorgfällig herauspräpariert und analysiert.

Zuerst aber wäre noch zu erwähnen, daß die Schlacke, in welche der metallische Körper eingelagert war, nicht mehr die Eigenschaften eines Carbides zeigte. Der Geruch des mit Salzsäure entwickelten Gases erinnerte mehr an den von Siliciumwasserstoff. Auch in ihrem Verhalten gegen Wasser zeigte sie sich weitaus beständiger, als die beim vorhergehenden Prozeß gewonnene Schlacke. Um nun feststellen zu

können, ob sie noch viel Carbid enthalte, wurde sie mit verdünnter Salzsäure behandelt und das entweichende Gas mit Natronlauge gereinigt aufgefangen. In dem Waschgefäß wurde aber in ganz kurzer Zeit soviel Kieselsäure abgeschieden, daß es öfters ausgewechselt werden mußte. Das entweichende Gas bestand vorwiegend aus Siliciumwasserstoff, während das aufgefangene, gereinigte Gas wegen seiner geringen Menge nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Längere Zeit an der Luft aufbewahrt, trat im Gegensatz zu der bei Versuch II gewonnenen Schlacke erst nach 2 bis 3 Tagen allmähliche Zersetzung ein unter Bildung der entsprechenden Oxyde. Aus dem Gesagten geht hervor, daß in der Schlacke nur noch wenig Carbid vorhanden war. Da dieser Schlacke Calciumsilikat und unveränderte Oxyde beigemengt waren, so mußte von einer quantitativen Analyse abgesehen werden.

Am meisten interessierte nun der eingelagerte Körper. Mit Wasser behandelt, wurde er in der Hitze wie auch in der Kälte nicht verändert; mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, trat keine wesentliche Veränderung ein. Nach diesen Eigenschaften zu schließen, konnte er keine Carbide oder nur geringe Mengen davon enthalten. Wurde er jedoch mit verdünnter Salzsäure erhitzt, so entwickelte sich stürmisch ein fast geruchloses Gas unter Abscheidung einer grauschwarz voluminösen Masse, die auch bei weiterem Erhitzen mit Salzsäure nicht in Lösung gebracht werden konnte. Die hierbei auftretenden Erscheinungen veranlaßten mich, das bei der Zersetzung mit Salzsäure auftretende Gas näher zu untersuchen; denn aus der Analyse des entweichenden Gases konnte ungefähr auf die Menge des vorhandenen Carbides bezw. des Kohlenstoffs geschlossen werden.

Zur Gasanalyse wurde eine bestimmte Menge Substanz mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das entweichende Gas wurde mit Natronlauge gereinigt und aufgefangen. Zur Anwendung kam bei der Gasanalyse die Methode von Hempel. Die schweren Kohlenwasserstoffe wurden mit rauchender Schwefelsäure absorbiert und der Wasserstoff mittels einer Hempelpipette durch Verbrennen über Palladiumasbest bestimmt. Die Bestimmung des Methans geschah in einer Verbrennungspipette von Winkler. Folgende Zahlen wurden gefunden:

4,0 % schwere Kohlenwasserstoffe,
35,9 % Methan,
47,9 % Wasserstoff,
11,8 % Luft.

Die bei der Zersetzung des metallischen Körpers auftretende grauschwarze, voluminöse Masse filtrierte ich ab und behandelte sie, da sie mit Salzsäure und Salpetersäure nicht mehr weiter zersetzt werden konnte, nach dem Auswaschen mit verdünnter Natronlauge. Sie entwickelte stark Wasserstoff; daraufhin war anzunehmen, daß sie aus einer niederen Siliciumsauerstoffverbindung bestand, die früher schon nach den Arbeiten von Muthmann-Hofer-Weiß bei der Darstellung von metallischem Cer erhalten wurde. Da diese Erscheinung bei allen noch später dargestellten Siliciden auftrat, so sollen die Eigenschaften später beschrieben werden. Die Analyse des metallischen Körpers, die nach der bei Versuch I beschriebenen Methode ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

0,1588 g Substanz.	Gefunden	0,1025 g SiO_2	= **30,4**	% Si
0,1588 g „	„	0,1200 g CeO_2	= **61,96**	% Ce
0,1276 g „	„	0,0148 g CO_2	= **7,8**	% C

Die Kohlenstoffbestimmung wurde nach der folgend beschriebenen Methode ausgeführt. Aus diesem Resultat ergibt sich, daß der Kohlenstoff des Carbides nicht vollständig in Reaktion getreten sein konnte.

Der Ausfall dieses Versuches veranlaßte mich eine zweite derartige Schmelze auszuführen, wobei ich beabsichtigte, die einzelnen kleinen Kugeln zu einem großen Regulus zu vereinigen. Ich verwendete bei dem nun folgenden Versuch die gleiche Mischung und zwar: 100 g Cercarbid, 72 g Quarz und 50 g Calciumoxyd. Auch wurde die gleiche Stromstärke beibehalten.

Versuch IV.

Die Mischung schmolz im Anfang sehr langsam, obwohl in kleinen Portionen eingetragen wurde. Zuweilen mußte die Stromstärke auf 150 Ampère erhöht werden, um ein gutes Schmelzen zu erzielen. Sonst verlief der Prozeß analog dem vorhergehenden Versuch. Nachdem einmal eine größere Menge eingetragen war, konnte das Eintragen in größeren Portionen vorgenommen werden. Um ein Niederschmelzen der metallischen Kuzeln zu erreichen, tauchte ich die Elektrode längere Zeit in die Schlacke ein, damit der Tiegelinhalt sich recht hoch erhitzen mußte. Verdampfen von Kieselsäure trat bei diesem Versuch nicht ein. Die Elektrode blieb ungefähr 5 Minuten in die

Schmelze eingetaucht. Nach dem Abkühlen wurde der Tiegel zertrümmert. Im Tiegel selbst fand sich eine große Metallkugel in der Nähe des Bodens vor. Die Ausbeute war bei diesem Versuch weit größer als bei Versuch III. Das erhaltene Silicid war sehr hart und spröde; an der Luft wurde es nicht verändert, es zeigte die Eigenschaften des vorher erwähnten Silicides. Von Salzsäure wurde es aber schwerer angegriffen. Das mit Salzsäure entwickelte Gas bestand vorwiegend, wie nachstehende Analysenzahlen bestätigen, aus Wasserstoff und ganz geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen. Die Gasanalyse wurde nach der bereits angegebenen Methode ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0,9 % schwere Kohlenwasserstoffe,
3,3 % Methan,
80,5 % Wasserstoffe,
14,8 % Luft.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die Menge des Carbidkohlenstoffes eine bedeutend geringere sein muß wie beim vorhergehenden Versuch, was auch durch die quantitative Analyse bestätigt wird. Die quantitative Analyse, die nach der bekannten Weise ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0,1884 g Substanz.	Gefunden	0,0965 g Si O_2	= **24,10** % Si
0,1884 g "	"	0,1679 g Ce O_2	= **73,24** % Ce
0,2070 g "	"	0,0102 g C O_2	= **3,28** % C

Auch aus diesen gefundenen Werten würde sich die Zusammensetzung des Silicides Ce Si_2 ergeben, vorausgesetzt, daß der Kohlenstoff nicht als elementarer Kohlenstoff beigemengt ist.

Ein weiterer Versuch wurde gleichfalls auf diese Art ausgeführt und ergab dasselbe Resultat.

Der Ausfall dieser Versuche zeigte, welch günstigen Einfluß die Verwendung des Calciumoxyds bei der stattfindenden Reaktion hatte. Es bildete sich gewöhnlich, wie die einzelnen Versuche zeigten, eine gut schmelzbare Schlacke, die ein Zusammenschließen des gebildeten Silicides beförderte und es beim Erkalten vor Oxydation schützte. Der Zusatz von Kalk ist also zum Erzielen von größerer Ausbeute des Silicides sehr wichtig. Da nun doch immer ein Kalkzusatz benötigt wurde, so war es interessant zu erfahren, ob nicht auch Calciumcarbid

statt Cercarbid zu dem Reduktionsschmelzen verwendet werden könnte; denn es war anzunehmen, daß es gleich sei, ob der bei den Versuchen benötigte Kohlenstoff an Calicium oder Cer gebunden ist. Es wäre sogar die Ausführung in dieser Weise eventuell noch eine günstigere gewesen, denn es war möglich, daß dadurch ein kohlenstoffreies Cersilicid erhalten werden konnte.

Versuch V.

Ich verwendete daher nach Berechnung folgende Mischung: 100 g Ceroxyd, 73 g Quarz und 110 g Caliciumcarbid. Die Menge des vorhandenen Carbides war so berechnet, daß aller vorhandener Kohlenstoff zur Reduktion aufgebraucht werden konnte. Die Ausführung des Schmelzens geschah wie in den vorhergehenden Fällen. Es wäre dabei nur zu erwähnen, daß äußerst langsam und nur in geringen Mengen eingetragen werden mußte, da die Mischung im Anfange ziemlich schwer zusammenschmolz; doch konnte am Schlusse, nachdem die ganze Mischung eingetragen war, ein vollständiger Schmelzfluß erhalten werden. Bei diesem Versuch reichte schon eine Stromstärke von 130 bis 150 Ampère. Nach dem Abkühlen und Zertrümmern des Tiegels ergab es sich, daß die Schlacke vollständig von dem schon erwähnten Silicid durchsetzt war. Die Metallkügelchen waren aber sehr klein und so stark in der Schlacke verteilt, daß ich, um genügend Material zur Analyse zu bekommen, noch eine zweite Schmelze gleicher Art ausführen mußte, bei der aber nach beendigtem Eintragen wieder wie in früheren Fällen die Anodenkohle unter Stromdurchgang einige Zeit in die Schmelze eingetaucht wurde. Auf solche Weise gelang es, größere Kugeln zu erhalten. Sie wurden herauspräpariert und auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung geprüft; sie stimmten aber vollkommen mit dem des vorher erwähnten Silicides überein. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3562 g Substanz.	Gefunden	0,1798 g Si O_2	= **23,75** %	Si
0,3562 g „	„	0,3171 g Ce O_2	= **73,31** %	Ce
0,4325 g „	„	0,0226 g C O_2	= **3,49** %	C

Die Darstellung des Silicides auf diesem Wege war der anderen vorzuziehen; man konnte direkt vom Oxyd ausgehen, wodurch Verluste von Cermaterialien vermieden wurden, da dieselben bei der Darstellung

von Cercarbid besonders groß sind, umsomehr als es häufig vorkommt, daß sich das Oxycarbid bildet, was dann zu diesen Versuchen nicht verwendet werden kann.

Es wurde also durch vorliegende Versuche bewiesen, daß die Gewinnung von Cersilicium auf drei Arten möglich ist. Die erste Methode bestand durch Einwirkung von Cercarbid auf Quarz im Lichtbogen. Bei diesem Prozeß sind die Mengen des ausgebeuteten Siliciden sehr klein und es geht sehr viel Cersilicium in die Schlacke. Die letztbeschriebenen Versuche der Einwirkung von Calciumcarbid auf ein Gemenge von Ceroxyd und Quarz verliefen etwas besser, während die Methode, durch Zusammenschmelzen von Cercarbid, Kieselsäure und Calciumoxyd das Silicid zu gewinnen am erfolgreichsten war. Die zuletztbeschriebenen Versuche, bei welchen das Calciumcarbid den zur Reduktion nötigen Kohlenstoff geliefert, haben bewiesen, daß es möglich ist, das Ceroxyd auf solche Weise zu reduzieren, wobei allerdings die Gegenwart von Kieselsäure bei der Darstellung von Cersilicium ein wichtiger Faktor bilden kann. Ich habe daran anschließend Versuche ausgeführt, welche dartun sollten, ob das Calciumcarbid auch seine Reduktionsfähigkeit bei Abwesenheit von Silicium entfalten kann, da es dann möglich wäre, eventuell den Reduktionsvorgang selbst klar zu legen und zu entscheiden, ob bei der Bildung des Silicides zuerst Ceroxyd und Quarz reduziert werden, worauf die gebildeten Produkte sich vereinigen, oder ob nicht die Reaktion in der Weise verläuft, daß zuerst Kieselsäure zu Silicium reduziert und dieses dann weiter das Ceroxyd unter Bildung des Silicides.

Bei den zunächst in Angriff genommenen Versuchen wollte ich auf das Vorhandensein von Silicium noch nicht vollständig verzichten, um zu untersuchen, in welcher Weise der Schmelzprozeß sich unter dieser Bedingung ändert. Daher dienten als Ausgangsmaterialien bei den ersten Versuchen ein technisches Ceroxyd, welches noch etwas Kieselsäure enthielt. Dieses Material enthielt auch noch ziemliche Mengen Wasser und mußte daher sehr scharf getrocknet werden, da sonst beim Schmelzen explosionsartige Erscheinungen auftraten, die gewöhnlich Anteile der Schmelze herausschleuderten. Das Trocknen des Oxyds geschah in einem Windofen.

Versuch I.

Zur Schmelze wurden entsprechend der Annahme, daß bei dem Prozeß Kohlenoxyd entsteht, 344 g Ceroxyd und 128 g Calciumcarbid verwendet und die beiden Körper gut und gleichmäßig miteinander vermischt. Die Mischung schmolz im Anfange ziemlich schwer; erst nachdem größere Mengen der Mischung eingetragen waren ging das Schmelzen besser vor sich und es konnte daher in größeren Portionen vorgenommen werden. Zum Schutz vor Oxydation wurde nach beendigtem Eintragen die Schmelze mit Calciumoxyd bedeckt. Das Erkalten ging sehr rasch vor sich, da das Material stark zusammengeschmolzen war und fast keine Schlackenbildung stattgefunden hatte. Bei diesem Versuch wurde die Beobachtung gemacht, daß das Ceroxyd viel stärker verdampfte als es bei früheren Operationen der Fall war. Nach Beendigung des Prozesses fand sich die ganze Umgebung des Ofens mit einer feinen Schicht von Ceroxyd bedeckt.

Das Schmelzprodukt bildete eine homogene, goldglänzende, krystallinisch aussehende Masse, die ganz das Aussehen von Ceroxydcarbid hatte. Bei näherer Untersuchung der Schmelze stellte sich denn auch heraus, daß das Produkt Ceroxydcarbid enthielt und auch noch teilweise aus unverändertem Material bestand. Kurze Zeit an der Luft aufbewahrt, zersetzte es sich langsam unter Kohlenwasserstoffentwicklung. Mit Wasser behandelt, wurde das Schmelzprodukt unter Kohlenwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Ceroxyd zersetzt; rascher ging erklärlicherweise die Zersetzung mit Säuren vor sich. Dabei erfolgte stürmische Gasentwicklung; ein Teil des Produktes ging in Lösung, ein anderer Teil von brauner Farbe blieb ungelöst.

Es war also nach diesen Eigenschaften zu schließen, daß nur ein Gemisch von Oxyd, Cercarbid und Oxycarbid gewonnen wurde.

Bei einem zweiten Versuch, der in derselben Weise nur unter langsamem Eintragen ausgeführt, trat keine wesentliche Aenderung der Resultate ein.

Versuch II.

Da bei dem hier angewandten Mischungsverhältnis ein brauchbares Resultat nicht erhalten wurde, verwandte ich bei einem zweiten Versuch nur die Hälfte des Calciumcarbids. Es entsprachen in

diesem Falle 64 g Calciumcarbid 344 g Ceroxyd. Schon beim Eintragen dieser Mischung konnte beobachtet werden, daß die Reaktion einen ganz anderen Verlauf nahm; denn selbst als nur ganz geringe Mengen in den Schmelztiegel gebracht wurden, traten explosionsartige Erscheinungen auf, die von starkem Funkensprühen begleitet waren. Daß die Reaktion zwischen dem Carbidkohlenstoff und dem Oxydsauerstoff stattfand, ließ sich schon beim Eintragen durch Aufschlagen einer Kohlenoxydflamme erkennen. Aus diesem Grund war es sehr schwer das Material in solchen Mengen einzutragen, daß es gut zusammenschmolz und es war besonders notwendig, die Stromstärke zu regulieren, wenn nicht der Flammenbogen abreißen und dadurch Stromunterbrechung erfolgen sollte. Gegen Ende des Eintragens war die Temperatur im Tiegel so hoch geworden, daß das eingetragene Material außerordentlich stark verdampfte und sogar die aus Messing bestehende Fassung der Elektrodenkohle abschmolz. Bei diesen Versuchen wurde die Kohleneelektrode ganz besonders stark angegriffen, mehr als es bei den früheren Versuchen der Fall war. Sie war so gut verbrannt, daß sie gegen Schluß des Schmelzens nicht mehr genug in die geschmolzene Masse eingetaucht werden konnte. Nach dem Abkühlen, das diesmal längere Zeit beanspruchte, zeigte die Schmelze ein ganz anderes Aussehen wie beim vorhergehenden Versuch. Die obere Schicht war braun, sehr fest und hatte teilweise ein schlackenartiges Aussehen. In dieser Schlacke, die wie später nachgewiesen wurde, aus Ceroxyd und Oxydcarbid bestand, war ein weißer, etwas gelblich schimmernder, metallischer Körper eingelagert, der genau das Aussehen des schon oft erwähnten Silicides hatte. Er war sehr hart und spröde. Beim Anschlagen mit dem Hammer funkte er sogar an manchen Stellen. Doch dies rührte, wie besonders nachgewiesen wurde, nicht von dem Körper selbst, sondern von dem anhaftenden Cercarbid her. In seinen Eigenschaften stimmte er vollkommen mit dem erhaltenen Cersilicid überein. Mit Wasser behandelt reagierte er nicht, selbst nicht nach längerer Zeit. Mit Salzsäure entwickelte er ein fast geruchloses Gas unter Abscheidung der schon mehrmals erwähnten voluminösen Masse, die mit Natronlauge Wasserstoff entwickelte. Das mit Salzsäure aus dem metallähnlichen Schmelzprodukt entwickelte Gas besaß den bekannten Geruch der Kohlenwasserstoffe nicht; es bestand hauptsächlich aus Wasserstoff wie dies auch durch eine Analyse bewiesen wurde. Folgende Zahlen wurden gefunden:

6,6 % schwere Kohlenwasserstoffe,
8,5 % Methan,
73,1 % Wasserstoff,
11,2 % Luft.

Die salzsaure Lösung des metallischen Körpers zeigte merkwürdiger Weise blaue Färbung. Da nun schon bei der Beschreibung des Versuches angegeben wurde, daß die Kupferfassung durchgeschmolzen und in die Schmelze gefallen war, so lag die Vermutung nahe, daß diese Färbung von Kupfer herrührte, welche sich mit dem metallischen Körper legiert hatte. In der Tat konnte auch ziemlich viel Kupfer nachgewiesen werden und es war aus diesem Grund eine quantitative Analyse des erhaltenen Produktes ausgeschlossen.

Um nun ein für die Analyse geeignetes Produkt zu erhalten, führte ich den Versuch nochmals in der schon angegebenen Weise aus, nur trug ich die Mischung diesmal etwas langsamer ein, um eventuell eine bessere Ausbeute zu erhalten. Der Ausfall dieses Versuches bezüglich der Erscheinung war der gleiche wie vorher; nur wurde eine größere Menge des metallischen Körpers erhalten, der sich am Boden des Tiegels abgeschieden hatte. In seinem Aussehen und seinen Eigenschaften stimmte er vollkommen mit dem schon öfters erwähnten Silicid überein. Auch die Gasanalyse des mit Salzsäure entwickelten Gases gab ein ähnliches Resultat, nur trat die Kohlenwasserstoffentwicklung mehr zurück. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

3,6 % schwere Kohlenwasserstoffe,
— % Methan,
85,34 % Wasserstoff,
11,8 % Luft.

Es war nun nicht ausgeschlossen, daß der erhaltene Körper auch Calcium enthalten konnte, weshalb ich ihn vor der quantativen Analyse zuerst qualitativ untersuchte. Die Analyse führte ich in der Weise aus, daß ich zuerst die Kieselsäure nach der bekannten Methode bestimmte und in dem Filtrat der Kieselsäure das Cer und Eisen mit Schwefelamonium fällte. In dem Filtrat mußte eventuell noch das Calcium vorhanden sein; doch konnten nicht einmal Spuren davon nachgewiesen werden. Der Schwefel-Ammonium-Niederschlag enthielt nach seiner genauen Untersuchung nur Cer und Spuren von Eisen, so daß das Silicid nur aus Cer, Silicium und eventuell beigemengter Kohle bestand.

Die quantitative Analyse führte ich nach der auf Seite 29 beschriebenen Methode aus und erzielte dabei folgende Resultate:

0,5241 g Substanz.	Gefunden	0,2635 g $Si\ O_2$	=	**23,65** % Si
0,5241 g „	„	0,4731 g $Ce\ O_2$	=	**73,46** % Ce
0,3112 g „	„	0,0102 g $C\ O_2$	=	**2,15** % C

Die Kohlenstoffbestimmung wurde wie später beschrieben ausgeführt.

An diese Versuche anschließend, wurde noch ein Versuch ähnlich dem ersten Versuch ausgeführt, bei dem aber nur die Hälfte der Materialien verwendet wurden. Die Mischung bestand daher aus 64 g Calciumcarbid und 172 g Ceroxyd. Die Ausführung des Versuches war gleich der des ersten Versuches; nur wurde diesmal das Schmelzprodukt nach dem Eintragen noch einige Zeit im Lichtbogen weiter erhitzt. Das nun hiebei gewonnene Produkt bestand auch diesmal wieder aus einem Gemenge von Carbid, Oxyd und Oxycarbid.

Versuche mit reinem Material.

Da unter Umständen das Silicium eine große Rolle bei der Reduktion des Ceroxyds mittels Calciumcarbid spielen konnte, so wollte ich zur Verwendung von ganz reinen Materialien die Redukion ausführen, denn auf diese Weise konnte in Erfahrung gebracht werden, ob das Carbid seine Reduktionsfähigkeit beibehält, oder ob die Gegenwart von Silicium notwendig ist. Zu diesem Zweck mußten die Ausgangsmaterialien erst rein dargestellt werden. Das im Handel vorkommende Calciumcarbid ist nie ganz rein und enthält immer etwas Kieselsäure und Eisen. Ich stellte mir daher das Carbid aus Kieselsäure und eisenfreiem Calciumoxyd und rückstandfreier Kohle im Graphittiegel her.

Zur Herstellung des reinen Cerdioxyds benützte ich als Ausgangsmaterial rohe von Droßbach bezogene Ceroxyde. Diese enthielten gewöhnlich viel Kieselsäure, wie schon bei den vorhergehenden Versuchen erwähnt, und außerdem sind daneben noch außer Cer die anderen seltenen Erden vorhanden. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen verfuhr ich in folgender Weise. Zunächst führte ich die rohen Oxyde in das Carbid über, wozu ich das Verfahren zur Darstellung von Cercarbid von Muthmann-Hofer-Weiß (A. d. Ch. 320 231) benützte. Je ein Kilogramm des Oxyds wurde mit 270 g Kohlepulver wie nach Angabe im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen. Nachdem noch eine zweite Schmelze mit der gleichen Menge ausgeführt worden war, löste sich das erhaltene Carbid in Salpetersäure. Die Zersetzung des Carbids ging schon in der Kälte vor sich, und es war nur am Schluße etwas zu erwärmen, um alles vollständig in Lösung zu bringen. Die erhaltene Lösung wurde durch zweimaliges Filtrieren von den nichtgelösten Stoffen, hauptsächlich von der unveränderten Kohle getrennt. Dabei wurde gleichzeitig auch die vorhandene Kieselsäure fast vollständig entfernt. Die letzten Anteile derselben konnten durch Abdampfen der Lösung zur Trockne, Lösen des Abstandsrückstandes in Wasser und Filtrieren von der unlöslich gewordenen Kieselsäure abgeschieden werden. Die ganz klare salpetersaure Lösung wurde schließlich zur Krystallisation eingedampft. Um aus dem krystallisierten Cero-

nitrat das Cer vollständig von den seltenen Erden zu trennen, benützte ich die Eigenschaft des Cerisalzes, die mit Ammoniumnitrat eine Doppelverbindung bildet, und leicht durch Krystallisation von den anderen seltenen Erden getrennt werden kann. Es mußte daher das Cerosalz in das Cerisalz übergeführt werden und zwar geschah dies durch elektrolytische Oxydation. Das Cerosalz wurde in einem Stutzen gelöst und mit Salpetersäure stark angesäuert. Zur Elektrolyse benützte ich einen Strom von 20 Volt und ungefähr 16 Ampère. Auch mußte während dieses Vorganges die Lösung durch einen Rührer ständig in Bewegung gehalten werden. Das Ende der Oxydation ließ sich in der Weise feststellen, daß der Gehalt an Cerisalz nach der Knorre'schen Methode bestimmt wurde. War das Ende der Oxydation erreicht, so blieb bei Anwendung der gleichen Menge der Lösung die Mengen des verbrauchten Permanganats dieselbe. Die Oxydation von einem Kilo beanspruchte ungefähr 16 Stunden. Die erhaltene Cerisalzlösung wurde in einer großen Porzellanschale konzentriert, mit der berechneten Menge Ammoniumnitrat versetzt und das Ganze der Krystallisation überlassen. Das auskrystallisierte Salz wurde abgenutscht und das Filtrat zur Abscheidung des noch gelösten Doppelsalzes eingedampft. Das zuletzt gewonnene Salz wurde mit dem ersteren vereinigt und in Wasser gelöst, da zur Fällung des Cers als Oxalat dasselbe zuerst reduziert werden mußte. Die Reduktion geschah mittels Wasserstoffsuperoxyd in stark saurer Lösung. Das erhaltene Ceronitrat wurde nochmals zur Trockne verdampft und mit verdünnter Salpetersäure wieder aufgenommen. Aus dieser schwach sauren Salzlösung wurde das Cer mit der berechneten Menge Oxalsäure als Cerooxalat abgeschieden und das getrocknete Cerooxalat in einem Windofen zur Ceroxyd verglüht. Auf diese Weise erhielt ich ein ziemlich reines Oxyd von ganz schwach bräunlicher Färbung, die wahrscheinlich von einem geringen Didymgehalt herrührte.

Versuch I.

Von diesen eben beschriebenen reinen Materialien verwendete ich dasselbe Mischungsverhältnis wie bei dem vorhergehenden Versuch II. Die Mischung bestand dann aus folgendem: 19 g Calciumcarbid und 100 g Ceroxyd.

Zugleich sei aber noch erwähnt, daß zu diesem Versuch ein

Graphittiegel verwendet wurde, wie sie im Handel allgemein erhältlich sind. Diese enthalten aber meist etwas Kieselsäure. Der Versuch wurde genau nach dem vorhergehenden Versuch II ausgeführt und zeigte dabei auch fast dieselben Erscheinungen, nur mit dem Unterschiede, daß die Reaktion weniger heftig war.

Das Endergebnis dieses Versuches war nun auffallender Weise dasselbe wie bei dem vorhergehenden Versuch. Es hatte sich wiederum Silicid gebildet wie aus der Analyse hervorging, das ganz in der Nähe des Tiegelbodens in unverändertes Ceroxyd und Oxycarbid eingelagert war. Das Silicid hatte genau dasselbe Aussehen und stimmte auch in seinen Eigenschaften vollkommen damit überein. Auch die Analyse ergab fast ein ähnliches Resultat. Es wurde gefunden:

0,3613 g Substanz.	Gefunden	0,1851 g Si O_2 =	**23,84** % Si
0,3613 g „	„	0,3204 g Ce O_2 =	**72,20** % Ce
0,2296 g „	„	0,0117 g C O_2 =	**3,44** % C

Aus den gewonnenen Resultaten geht hervor, daß auch diesmal keine vollständige Verbrennung des Carbidkohlenstoffs stattgefunden haben konnte, denn die Zahl für den gefundenen Kohlenstoff war etwas höher, während der Wert von Kieselsäure derselbe war. Man konnte daher annehmen, daß dem Silicid auch noch unverändertes Carbid beigemengt war. Das Silicium konnte natürlich, da wie schon erwähnt, kieselsäurefreie Materialien verwendet wurden, nur aus dem Tiegel, bezw. der Kohleneleketrode stammen und während des Schmelzprozesses daraus aufgenommen worden sein. Dies war um so leichter möglich, da bei diesem letzten Versuch die Elektrode und der Tiegel besonders stark zerstört wurden. Um auch diesen letzten Quell von Silicium auszuschließen, ließ ich mir einen Tiegel aus einem Graphitblock, der vollständig kieselsäurefrei war, anfertigen und verwendete als Elektrode einen Graphitstab. Die bei dem folgenden Versuch verwendete Mischung bestand aus folgendem: 19 g Calciumcarbid und 100 g Ceroxyd.

Versuch II.

Das Schmelzen dieser Mischung machte diesmal besondere Schwierigkeit. Nur durch Erhöhung der Stromstärke auf 180 Ampère ließ sich ein Schmelzfluß erreichen. Der ganze Schmelzprozeß verlief

von Anfang bis zum Ende ohne welche besondere Erscheinung. Nur vereinzelt konnte während des Eintragens ein Aufschlagen einer Kohlenoxydflamme beobachtet werden. Bei diesem Versuch war es nach dem Abkühlen auch leicht, das Schmelzprodukt aus dem Tiegel zu entfernen, da es nicht wie bei den anderen Versuchen an den Tiegelwandungen angeschmolzen war.

Das erhaltene Schmelzprodukt hatte goldgelbes Aussehen, war von krystallinischer Struktur und bildete eine fest zusammengeschmolzene Masse, die mit dem Hammer leicht zertrümmert werden konnte. An manchen Stellen funkte das Produkt beim Anschlagen mit dem Hammer. Schon mit Wasser behandelt, zersetzte es sich leicht; noch leichter aber mit Säuren unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und Abscheidung von Ceroxyd. Man konnte daher annehmen, daß die Schmelze aus weiter nichts als Carbid, unverändertem Oxyd und wahrscheinlich Oxycarbid bestand, da sich letzteres nach Sterba infolge der unvollständigen Reduktion von Ceroxyd und Kohle bildet. Der Ausfall dieses und eines Kontrollversuches zeigte nun, daß bei Abwesenheit von Silicium wohl eine Reduktion des Oxyds mittels Carbid stattfindet und zwar immer unter Bildung eines Gemisches von Carbid, Oxyd und Oxycarbid. Sind aber ganz geringe Mengen von Silicium vorhanden, so tritt, wie Versuche gezeigt haben, außer der Reduktion des Oxyds auch die Bildung des Silicides ein. Daraus geht schon hervor, daß die Verwandtschaft des Cer zu Silicium eine weit größere sein muß, als zu Kohlenstoff. Es kann daher angenommen werden, daß die Bildung des Silicides derart verläuft, daß zuerst freies Silicium entsteht, welches dann weiter das Ceroxyd in das entsprechende Silicid überführt. Die folgenden Reaktionsgleichungen sollen den Verlauf dieses Prozesses andeuten.

I. $3\,Si\,O_2 + Ca\,C_2 + O = CO + CO_2 + Ca\,Si\,O_3 + 2\,Si$

II. $Ce\,O_2 + 3\,Si = Ce\,Si_2 + Si\,O_2.$

Versuch III.

Das bei dem obigen Versuch erhaltene Oxycarbid verwendete ich noch, um es durch einen dritten Schmelzprozeß bei Gegenwart von Silicium zu verarbeiten.

Zu diesem Zweck mischte ich das feingepulverte Oxycarbid mit 20 g pulverisiertem Quarz und 5 g Calciumcarbid. Letzteres setzte ich noch hinzu, um eine vollständige Reduktion herbeizuführen. Die Mischung schmolz sehr leicht zusammen, so daß das Eintragen schon nach kurzer Zeit beendigt war. Zum Schmelzen war diesmal auch nur ein Strom von 130 bis 140 Ampère notwendig.

Nach dem Abkühlen der Schmelze fand sich das Silicid ganz am Boden des Tiegels und zwar in ziemlich großer Menge vor. Nach seinen Eigenschaften und seinem Aussehen zu schließen, mußte es dem vorherbeschriebenen Silicid sehr ähnlich sein. Die Analyse, die in der bekannten Weise ausgeführt wurde, ergab in der Tat auch folgende Zahlen:

0,1024 g Substanz.	Gefunden	0,0542 g Si O_2	=	**24,90** % Si
0,1024 g „	„	0,0918 g Ce O_2	=	**72,95** % Ce
0,4190 g „	„	0,0165 g C O_2	=	**2,62** % C

Der letzte Versuch ist nun ein Beweis für die beim vorhergehenden Versuch aufgestellte Behauptung, daß bei Gegenwart von Silicium außer Oxycarbid auch Cersilicium gebildet wird. Es richtet sich natürlich die Menge des gebildeten Silicides immer nach der Menge des vorhandenen Siliciums. Daß man es in diesen Fällen mit keinen zufälligen sondern ziemlich konstanten Resultaten zu tun hat, geht aufs überzeugendste aus der folgenden Tabelle auf Seite 46 hervor, in welcher alle erhaltenen Resultate zusammengefaßt wurden. Am meisten wechselt der Kohlenstoffgehalt, nämlich von 7,8 bis 2,15 %. Wie der Kohlenstoff eigentlich in dem Silicid vorhanden ist, läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Nimmt man aber an, daß er als unverändertes Carbid vorliegt und berechnet die entsprechende Menge des Cers, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß der übrige Teil des Cers mit dem Silicium das Silicid Ce Si_2 bildet. Daß der Kohlenstoff als Carbid vorhanden sein muß, geht schon aus der Untersuchung des bei Einwirkung von Säuren erhaltenen Gases hervor, welches immer den Kohlenstoffgehalt entsprechend der Menge von Methan aufweist. Ein Kohlenstoff freies Silicid wurde nur beim ersten Versuch gewonnen.

Das Silicid gewonnen aus:	Cercarbid und Quarz	Cercarbid, Quarz und Calciumoxyd	
Gehalt an Silicium	26,73 %	30,4 %	24,10 %
Gehalt an Cer	72,75 %	61,96 %	73,24 %
Gehalt an Kohlenstoff	—	7,8 %	3,28 %

Das Silicid gewonnen aus:	Calciumcarbid, Quarz und Ceroxyd	Ceroxyd Si haltig und Calciumcarbid		Ceroxycarbid und Quarz
Gehalt an Silicium	23.75 %	23,65 %	23,84 %	24,90 %
Gehalt an Cer	73,10 %	73,46 %	72,20 %	72,98 %
Gehalt an Kohlenstoff	3,28 %	2,15 %	3,44 %	2,62 %

Physikalische und chemische Eigenschaften des Silicides.

Das bei allen Versuchen gewonnene Cersilicid hat trotz der kleinen Schwankung des Silicium- und Cergehaltes immer die gleichen Eigenschaften. Es hat metallisches Aussehen und besitzt starken Metallglanz; seine Farbe ist silberweiß mit einem Stich ins Gelbliche. Es besitzt große Härte ist aber ziemlich spröd. Puverisiert erscheint es als grauschwarzes Pulver. Der Schmelzpunkt muß nach Beobachtungen, welche bei einer Darstellung gemacht wurden, ein sehr hoher sein. Vor dem Gebläse tritt sowohl am kompakten Stück wie auch an Pulverform eine Veränderung nicht ein. Ebenso wenig verändert es sich bei monatlangem Liegen an der Luft. Im Sauerstoffstrom erhitzt, wird es nur unvollkommen oxydiert. Gegen Säuren ist das Silicid außerordentlich beständig und schwer angreifbar. Nur Salzsäure wirkt stärker darauf ein. Verdünnte sowie konzentrierte Salpetersäure verändert das Silicid auch nach längerem Erhitzen kaum. Ebenso löst verdünnte wie konzentrierte Schwefelsäure das Silicid nicht auf. Selbst ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure zersetzt es nicht vollkommen, weshalb dieses Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung nicht verwendet werden konnte. Beim Erhitzen mit verdünnter wie konzentrierter Salzsäure dagegen tritt vollständige Zersetzung unter Abscheidung der schon öfters erwähnten grauschwarzen Masse ein. Königswasser zersetzt das Silicid ebenfalls, wobei sich dieselbe grauschwarze Masse abscheidet, obgleich man annehmen sollte, daß dabei Oxydation derselben stattfindet. Bei sehr langer Einwirkungsdauer tritt aber doch eine teilweise Aenderung der abgeschiedenen Siliciumverbindung ein. Flußsäure bei Gegenwart von Salpetersäure löst das Silicid unter starker Wärmeentwicklung sehr rasch und vollkommen auf. Mit Kaliumbisulfat längere Zeit geschmolzen verändert sich das Silicid nicht. Ein Gemisch von Soda und Salpeter dagegen oxydiert das Silicid unter Verbrennungserscheinung. Mit anderen Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd, Braunstein zusammengeschmolzen, erfolgt sehr energische Reaktion unter intensiver Lichtentwicklung. Im Chlorstrom erhitzt

wird es nur ganz langsam zersetzt. Aus all diesen Eigenschaften geht hervor, daß das Silicid ein verhältnismäßig beständiger Körper ist. Seine Eigenschaften stimmen demnach mit den von Sterba angegebenen überein. Aus dem Atomverhältnis von Cer zu Silicium im Silicid, das sich wie 1 : 1,9 verhält, darf angenommen werden, daß der Hauptsache nach das Silicid von der Formel $Ce\ Si_2$ vorliegt.

Weitere Untersuchungen über das Silicid habe ich nicht ausgeführt, dagegen interessierte mich besonders die bei der Zersetzung des Silicides mit Säuren auftretende grauschwarze Masse wegen ihrer merkwürdigen Eigenschaften. Ihrem Aussehen nach konnte man sie für etwas durch Kohlenstoff verunreinigte Kieselsäure halten. In getrocknetem Zustand hatte sie grauschwarzes Aussehen und verbrannte im Tiegel beim schwachen Erhitzen unter intensiver Lichterscheinung zu weißem Pulver, das vorwiegend aus Kieselsäure bestand. Die Lichterscheinung deutete darauf hin, daß der Körper zu den Klassen Siliconverbindungen gehört, die schon Wöhler, Geuther in Händen hatten. Außerdem zeigte er die charakteristische Eigenschaft mit Natronlauge Wasserstoff zu entwickeln. Schon mit ganz verdünnter Lauge reagierte es stürmisch unter Bildung von Wasserstoff.

Die Herstellung dieser Siliconsäuren erreichten Wöhler und Buff, indem sie Silicochloroform in Eiswasser einleiteten. Es entsteht dabei eine Siliconsäure von der Zusammensetzung $(H_2\ Si_2\ O_3)$ n, die von Säuren außer Flußsäure nicht mehr weiter verändert, dagegen von Alkalien unter Wasserstoffentwicklung leicht zersetzt wird. Gattermann und Weinling erhielten durch Eintragen von Siliciumhexachlorid in Eiswasser eine der Oxalsäure entsprechende Silicoverbindung $(H_2\ Si_2\ O_4)$, die aber sehr explosiv ist. Eine andere Säure ähnlicher Zusammensetzung entsteht durch Eintragen von Siliciumoctochlorid in Eiswasser. Diese Verbindung ist aber leicht zersetzlich und zwar kann die Zersetzung schon durch Berühren mit einem Tuch vor sich gehen. In sehr naher Beziehung zu diesen Siliconsäuren steht das Siliciumoxyd von Geuther, das bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Siliciummagnesium unter guter Kühlung bei Luftabschluß erhalten wird. Gegen Säuren ist dieser Körper sehr wiederstandsfähig, löst sich dagegen leicht unter Wasserstoffentwicklung in Alkalien. Dieses Verhalten führte Graham-Otto dazu, diese Verbindung identisch mit Silicoameisensäureanhydrid anzusehen, während Winkler dies bestritt. Aus Calciumsilicid entsteht mit Salzsäure Silicon und Leucon, die sehr

unbeständige Körper darstellen und schon unter Einfluß von Licht unter Wasserstoffentwicklung zerfallen.

Ein ähnlicher Körper wie ihn Geuther aus Siliciummagnesium erhalten hat, scheint auch bei dem vorliegenden Zersetzungsprodukt des Cersilicides mit Salzsäure vorhanden zu sein. Es besteht nur bei vorliegenden Fall der Unterschied, daß die Siliconverbindung selbst bei hoher Temperatur gegen Säuren beständig ist.

Ich versuchte nun durch Bestimmung der bei der Einwirkung von Natronlauge entwickelten Wasserstoffmenge, einen Einblick in die Zusammensetzung des Körpers zu erhalten. Zu diesem Zweck brachte ich das Filter mit der Substanz, ohne sie vorher zu trocknen, in ein mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenes Kölbchen, dessen eine Bohrung einen Tropftrichter enthielt, während in der anderen ein mit Hempelbürette verbundenes Gasableitungsrohr enthalten war. Nachdem der ganze Apparat zusammengestellt war, füllte ich in den Tropftrichter eine gemessene Menge Kalilauge und ließ dieselbe langsam zufließen. Die Gasentwicklung begann sofort und schon schwaches Erwärmen genügte, um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen. Vor dem Ablesen des entstandenen Gasvolumens ließ ich das Kölbchen vollständig abkühlen. Die durch Alkalihydroxyd entwickelte Wasserstoffmenge ergibt sich natürlich aus der Differenz des erhaltenen Gasvolums und dem Volumen der zur Zersetzung angewandten Lauge. In der nach Zersetzung mit Kalilauge im Kölbchen verbliebenen Lösung wurde noch die Menge der Kieselsäure bestimmt; die Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert, eingedampft und die abgeschiedene Kieselsäure in der bekannten Weise bestimmt. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Zahlen sind in der beifolgenden Tabelle vereinigt.

% Gehalt von Silicium der angewandten Substanz	Wasserstoff in ccm	Kieselsäuremenge der Probe
24,90 %	8,76 ccm	0,2235 g $Si\,O_2$
23,65 %	27,9 ccm	0,3156 g $Si\,O_2$
23,75 %	31,72 ccm	0,3961 g $Si\,O_2$

Wie diese Zusammenstellung ersehen läßt, stehen die erhaltenen Werte für Wasserstoff in keiner Beziehung zu der Siliciummenge; es war daher nicht gut möglich, aus diesen Analysen Schlüsse auf die Zusammensetzung ziehen zu können. Es scheint auch, als ob die durch Zersetzung des Silicids mit Salzsäure erhaltene grauschwarze Masse freies Silicium enthalten und da auch dieses mit Natronlauge Wasserstoff entwickelt, so war die Bestimmung der Zusammensetzung der Silicoverbindung unmöglich.

Kohlenstoffbestimmung im Silicid.

Noch soll ganz kurz die Bestimmung des Kohlenstoffs in dem Silicid besprochen werden. Diese Bestimmung war infolge seines indifferenten Verhaltens gegen Säuren eine ziemlich schwierige Aufgabe. Zuerst wurde versucht, das bekannte Verfahren der Oxydation des Kohlenstoffs mittels Chromsäure in Anwendung zu bringen. Doch dies gelang nicht, da das Silicid nur ganz langsam oxydiert wurde, so daß nach ganz kurzer Zeit die Gasentwicklung nurmehr schwach erfolgte. Auch bei der Wiederholung wurde stets das gleiche Resultat erhalten. Ebensowenig gelang die Oxydation des Silicides im Sauerstoffstrom. Zur Ausführung dieses Versuches wurde die abgewogene Substanz in einem Porzellanschiffchen in ein schwer schmelzbares Glasrohr gebracht und bei Rotglut Sauerstoff darüber geleitet. Aber selbst nach längerem Erhitzen zeigte sich die Substanz nur oberflächlich verändert und die erhaltene Kohlendioxydmenge schwankte sehr stark. Ich führte daher die Verbrennung der Substanz unter Zusatz von Bleichromat aus, wodurch nun eine vollständige Zersetzung erreicht wurde. Die abgewogene Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen mit feingepulvertem Bleichromat überschichtet und im Sauerstoffstrom langsam erhitzt. Schon bei schwacher Rotglut konnte Oxydation beobachtet werden, die dann beim weiteren Erhitzen unter intensiver Lichterscheinung vollständig verlief. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wurde in bekannter Weise nach Absorption in Kalilauge zur Wägung gebracht.

Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff auf Cersilicium.

Außer der Feststellung der erwähnten Eigenschaften des Silicids war es interessant zu erfahren, wie sich das Silicid der Einwirkung von Gasen gegenüber verhält.

Sterba hat schon Wasserstoff auf das Cersilicid einwirken lassen, doch eine Veränderung nicht konstatiert. Versuche mit Stickstoff wurden bisher nicht ausgeführt und auch Sterba hat darüber nichts erwähnt. Kolb hat die Einwirkung von Stickstoff auf Calciumsilicide studiert und dabei festgestellt, daß dieselben in reichlicher Menge Stickstoff aufnehmen und eine Verbindung mit diesem eingehen. Es erschien mir wichtig genug, auch bei dem von mir dargestellten Material solche Versuche anzustellen. Die zuerst ausgeführten Versuche ergaben daraüf eine allerdings nur geringe Aufnahme des Gases; doch stellte sich heraus, daß die verwendeten Gase, das Stickstoffgas und Wasserstoffgas immer noch geringe Mengen von Luftsauerstoff enthielten, so daß die Gewichtszunahme möglicherweise auch von einer Oxydation herrühren konnte. Da die einzelnen erhaltenen Produkte solche Veränderungen aufwiesen, wie sie durch Oxydation entstehen, so war nichts darüber auszusagen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge der Substanz in einem elektrischen Widerstandsofen unter gleichzeitigem Durchleiten des betreffenden Gases auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde. Die Gewichtszunahmen bei den Versuchen mit Wasserstoff waren sehr klein, etwa 1,1 bis 1,3 %, so daß schon daraus geschlossen werden darf, daß eine Reaktion mit Wasserstoff nicht eingetreten sein kann. Die Substanz war auch kaum in ihren Eigenschaften verändert, nur die Oberfläche war etwas bräunlich, wahrscheinlich von Ceroxyd herrührend, gefärbt.

Auch beim Ueberleiten von Stickstoff wurde eine geringe Gewichtszunahme konstatiert, die etwa 2 bis 3 % betrug. Um festzustellen, ob diese Gewichtszunahme durch Aufnahme von Stickstoff herrührt, wurde das erhaltene Produkt näher untersucht und zwar in fol-

gender Weise. Von der nach den einzelnen Versuchen erhaltenen Substanz wurde ein Teil in einem kleinen Kölbchen mit Aetznatron zusammengeschmolzen und das entweichende Gas in verdünnte Salzsäure geleitet. In dieser Lösung ließ sich nach dem Neutralisieren mit Kalilauge eine geringe Menge Ammoniak mit Neßler's Reagenz nachweisen. Um die Menge des aufgenommenen Stickstoffes quantitativ bestimmen zu können, führte ich noch zwei Analysen aus, die eine durch Erhitzen mit Natronlauge, die andere durch Verbrennen mit Bleichromat. Die erste Analyse geschah folgendermaßen. Die Substanz brachte ich nach dem Wärmen in ein kleines Kölbchen, das mit einem Kühler verbunden war. Durch Erhitzen mit Natronlauge konnte nun Ammoniak entweichen, das gekühlt in einen Apparat zur Ammoniakbestimmung geleitet wurde, der 20 ccm einer $^1/_2$ normaler Salzsäure enthielt. Im zweiten Falle erhitzte ich nicht mit Natronlauge, sondern schmolz die Substanz mit Aetznatron zusammen und vertrieb dann das entstandene Gas mit Wasserdampf. Das entstandene Gas wurde wiederum durch 10 ccm einer $^1/_2$ normalen Salzsäure geleitet. In beiden Fällen konnte aber kein Ammoniak gefunden werden. Die zur Titration verwendete Menge $^1/_2$ normaler Natronlauge war immer gleich der der $^1/_2$ normalen Salzsäure bei gleichem Titer.

20 ccm $^1/_2$ n H Cl verbrauchten 20,05 ccm $^1/_2$ n Na O H bei Verwendung von 0,5950 g Substanz.

10 ccm $^1/_2$ n H Cl verbrauchten 10,02 ccm $^1/_2$ n Na O H bei Verwendung von 0,9842 g Substanz.

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, daß Stickstoff nicht aufgenommen wurde, zum mindesten nicht in einer Form, die beim Zersetzen mit Natronlauge den Stickstoff als Ammoniak abspalten läßt. Da es aber nicht ausgeschlossen war, daß der Stickstoff auch noch in irgend einer anderen Form aufgenommen wurde, so suchte ich den Stickstoff direkt durch Verbrennen der Substanz zu bestimmen. Diese Verbrennung geschah mit Bleichromat unter Verschluß von Kupferspiralen zur Zersetzung entstehender Stickoxyde. Schon bei schwacher Rotglut verbrannte die Substanz vollständig, ohne daß dabei aber Stickstoff frei wurde. Nachdem auch eine Kontrollbestimmung das gleiche Resultat ergeben hatte, war ohne Zweifel nachgewiesen, daß

kein Stickstoff aufgenommen worden war. Die Gewichtszunahme mußte also auf die Anwesenheit winziger Mengen von Sauerstoff im Gase zurückzuführen sein.

Aus diesen vorliegenden Versuchen ergibt sich, daß Wasserstoff und Stickstoff vollständig ohne Einwirkung auf das Silicid sind, daß sich also das Cersilicid wenigstens im letzten Punkt vom Calciumsilicid sehr stark unterscheidet.

Inhaltsverzeichnis.